Ueber

das Fluoranthen,

einen neuen Kohlenwasserstoff

im Steinkohlentheer.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Ferdinand Gebhard

aus Göttingen.

GÖTTINGEN 1878.

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.
W. Fr. Kästner.

13

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Rudolf Fittig ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, welchen er mir hierbei zu Theil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0109

Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen behufs der Leuchtgasbereitung sammelt sich in den Vorlagen und Condensatoren der Destillationsgefässe eine zähe Flüssigkeit an, welche allgemein unter dem Namen Steinkohlentheer bekannt ist.

Derselbe war lange Zeit eines der lästigsten Nebenprodukte, welches mit der stetigen Verbreitung der Leuchgasindustrie sich in immer grösseren Massen in den Fabriken anhäufte, ohne dass man dafür eine industrielle Verwerthung hätte finden können.

Es wurden daher schon frühe die verschiedensten Versuche angestellt um den Theer zu verwerthen. Jedoch war die zeitweilige Anwendung des Theeres als Brennmaterial zur Leuchtgasbereitung, als Conservirungsmittel des Holzes, Mauerwerkes, der Dachpappe und dergleichen nicht im Stande die in colossalen Quantitäten sich anhäufenden Massen Theeres zu consumiren.

Deshalb kam es, dass in manchen Fabriken für Wegschaffung des Theers eine Vergütung bezahlt wurde.

Einen eigentlichen Werth erhielt der Theer erst als man anfing ihn zu destilliren und die Destillationsprodukte Handelswerth bekamen. Man stellte daraus die „Naphta“ dar und verwendete das s. g. Creosotöl zum Conserviren von Holzmassen u. s. w., während der pechartige Rückstand als Asphalt verwendet wurde.

Einen nie geahnten Aufschwung aber nahm die Theer-

industrie, als in den fünfziger Jahren die Anilinfarben entdeckt wurden. Der Theer, das so lästige Nebenprodukt wurde jetzt ein werthvoller Handelsartikel. Der Theer wurde jetzt die Quelle, aus welcher das Rohmaterial für die Darstellung der Anilinfarben, das Benzol, gewonnen wurde. Der Werth des Benzols gestattete auch die andern Bestandtheile des Theeres billig auf den Markt zu bringen und so neue Verwendung für dieselben zu suchen.

Diese wurde auch gefunden, als sich die Chemiker mit Eifer mit der Untersuchung des Steinkohlentheers beschäftigten.

Die Darstellung und Untersuchung der in demselben enthaltenen Verbindungen, namentlich der Kohlenwasserstoffe, war von der grössten Fruchtbarkeit nicht allein für die Wissenschaft sondern auch für die Technik.

Ausgedehnte Arbeiten unserer hervorragensten Chemiker über das Benzol und die höher siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers bereicherten die Chemie mit einer Fülle neuer Körper und Ansichten, die für die Entwicklung der chemischen Anschauungen und Kenntniss der chemischen Erscheinungen von der grössten Tragweite wurden.

Die Chemie des Benzols und seiner Derivate wurde bald ein gesondertes Kapitel der organischen Chemie, welches sich immer mehr und mehr entwickelte.

Die eigenthümliche Beständigkeit des Benzolkernes in seinen Abkömmlingen, die zahlreichen Isomeriefälle und die grosse Reactionsfähigkeit des Benzols liessen bald Gesetzmässigkeiten erkennen, welche Kekulé zu seinen bekannten und allgemein angenommenen Theorien führten. Dieselben umfassen in Kurzem folgendes:

1. Das Kohlenstoffatom ist in allen seinen Verbindungen vierwerthig.

2. Im Benzol ist ein Kern von 6 Kohlenstoffatomen anzunehmen, dessen Beständigkeit in einer ringförmigen Verkettung der Atome seinen Ursprung hat.

3. Die zahlreichen Isomeriefälle finden ihre Erklärung in der verschiedenen relativen Stellung der Wasserstoff vertretenden Atome und Atomcomplexe.

Diese theoretischen Ansichten fanden ihre volle Bestätigung durch den syntetischen Aufbau der Benzolderivate.

Ausser diesen wichtigsten Ansichten, welche die Wissenschaft für sich aus den Untersuchungen des Steinkohlentheers gewonnen, sind auch die praktischen Erfolge nicht minder bedeutend. Vorher ungeahnte Industriezweige knüpfen sich an die Erkenntniss des Theers.

Das Benzol wird bei der Destillation des Theers aus den bei verhältnissmässig niedriger Temperatur übergehenden Produkten, dem s. g. leichten Steinkohlentheeröl, gewonnen.

Dasselbe bildet in den Fabriken ausschliesslich das Rohmaterial für die Dastellung des Anilins. Durch oxydirend wirkende Agentien liefert dieses die prachtvollsten Farben, welche in der Farbenindustrie in kurzer Zeit fast alle übrigen Farbstoffe verdrängt haben. Besonders sind die Entdeckungen von A. W. Hofmann auf diesem Gebiete von hervorragender Bedeutung.

Bei steigender Temperatur erhält man bei der Destillation ein Oel, welches schwerer als Wasser ist und ein Gemenge von alkoholartigen Körpern, flüchtigen Basen und einigen Kohlenwasserstoffen bildet, unter denen das Naphtalin von grösserer Wichtigkeit ist.

In Bezug auf Zusammensetzung und Reaktionen findet zwischen den Abkömmlingen des Benzols und des Naphtalins eine sehr grosse Aehnlichkeit statt. Ebenso wie jenes liefert das letztere das Rohmaterial für eine Reihe von Farbstoffen, welche unter dem Namen Naphtalinfarben bekannt sind.

Die von ungefähr 300 Grad an übergehenden Destilationsprodukte liefern zum grössten Theil hochsiedende feste Kohlenwasserstoffe, von welchen bis jetzt nur wenige bekannt sind. Die wichtigsten derselben sind Phenanthren, Anthracen, Pyren und Chrysen. Für die Technik ist das Anthracen von grösserer Wichtigkeit geworden, weil es die Muttersubstanz für die Darstellung der Alizarinfarben liefert.

Ein hochsiedendes, zwischen 300 und 400 Grad gewonnenes Destillationsprodukt lieferte das Material, welches zur Entdeckung des Phenanthrens durch Fittig und Ostermayer führte. Dasselbe war in der Fabrik der Herrn Weiler und Comp. in Ehrenfeld bei Cöln als Nebenprodukt bei der Anthracengewinnung erhalten.

Als Herr Professor Fittig sich dann weiteres Material aus der genannten Fabrik erbat, erhielt derselbe eine grössere Quantität eines aus den Oelen durch Destillation und Abpressen gewonnenen Gemenges fester Kohlenwasserstoffe, welches ungefähr den Schmelzpunkt des Phenanthrens zeigte.

Bei näherer Untersuchung zeigte es sich jedoch, dass dasselbe diesen Kohlenwasserstoff gar nicht enthielt, erst über 350° siedete und demnach aus höher siedenden Kohlenwasserstoffen bestand, unter denen das von Graebe entdeckte Pyren bald erkannt werden konnte.

Dieses Material war die Ausgangssubstanz zu nachstehender Untersuchung.

Das Rohmaterial bildete feste Presskuchen von gelbgrüner Farbe und körnigem Gefüge. In Alkohol zeigte es sich als ziemlich leicht löslich.

Um nun die in demselben enthaltenen Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen, benutzte ich die von Graebe zu demselben Zwecke benutzte Eigenschaft derselben mit Pikrinsäure krystallisirte Molecularverbindungen zu bilden.

Die Substanz wurde in heissem Alkohol gelöst und mit einer ebenfalls heissen alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Sofort schied sich ein sehr voluminöser krystallinischer, intensiv roth gefärbter Niederschlag ab, der als Hauptmasse die Pikrinsäure - Verbindung des Pyrens enthielt, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol sich charakterisirt.

Gleichzeitig fällt aber auch die Pikrinsäure - Verbindung eines andern Kohlenwasserstoffs mit aus, welche in Alkohol ebenfalls verhältnissmässig schwer, wenngleich etwas leichter als die Pyrenverbindung löslich ist. Diese Eigenschaft erschwert die Trennung derselben von der obigen Verbindung durch fraktionirte Krystallisation.

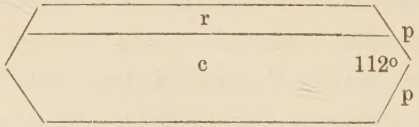
Die Untersuchungen über diesen letzteren neuen Kohlenwasserstoff bilden den Gegenstand der nachfolgenden Arbeit.

Da derselbe in ähnlicher Beziehung zum Fluoren wie das Phenanthren zum Diphenyl steht, wie dies aus der Arbeit ersichtlich werden wird, so hat Herr Professor Fittig denselben mit dem Namen Fluoranthen bezeichnet.

Um die beiden Kohlenwasserstoffe vollständig von einander zu trennen, war es nöthig, nach der Abscheidung

des Fluoranthens aus der Pikrinsäure - Verbindung, dasselbe aus Alkohol umzukrystallisiren, wieder in die Pikrinsäure - Verbindung überzuführen, und so durch systematische Krystallisation des Kohlenwasserstoffs und seiner Pikrinsäure - Verbindung das Fluoranthen von dem Pyren zu trennen. Dieses etwas zeitraubende Verfahren ist nöthig, weil die beiden Kohlenwasserstoffe aus Alkohol immer zusammen in Blättchen auskrystallisiren, welche bei ungefähr 115° schmelzen und eine Trennung derselben durch fractionirte Krystallisation allein unmöglich ist. Der auf die angeführte Weise erhaltene Kohlenwasserstoff ist noch grün gefärbt und muss deshalb durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt werden. So gereinigt bildet er grosse, farblose, stark glänzende Blätter, welche bei 109° schmelzen.

Herr Professor Groth hatte die Freundlichkeit mir über die Krystallform derselben folgende Angaben zu machen:



Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}495 : 1 : 1{,}025$$

$$\beta = 82^{\circ}50'$$

Sehr dünne Blätter, gebildet von

$$c = 0P,\ r = +P\infty,\ p = \infty P,$$

stark verlängert nach der Symmetrieaxe, Nur annähernd messbar, Normalenwinkel:

p : p an der Seite	= 68°
p : c	86°
r = c	36° 2/3

Vollkommen spaltbar nach 0P.

Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene; erste Mittellinie fast genau senkrecht zu 0P. Starke Doppelbrechung.

Der reine Kohlenwasserstoff ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich.

Aus concentrirter alkoholischer Lösung scheidet er sich in dünnen Nadeln ab. Die Analyse des Kohlenwasserstoffs ergab die Formel $C^{15}H^{10}$, mit welcher auch seine Derivate übereinstimmen. Nach seiner empirischen Formel steht er also in der Mitte zwischen Pyren $C^{16}H^{10}$ und Phenanthren $C^{14}H^{10}$.

Verbrennung mit Kupferoxyd.

0,1880 grm Substanz gaben 0,0913 grm H^2O und 0,6523 grm CO^2 gleich 0,01014 H = 5,38% gleich 0,1779 C = 94,62%

Berechnet für $C^{15}H^{10}$	Gefunden
C = 94,74	94,62
H = 5,26	5,38

Fluoranthen-Pikrinsäure.

$C^{15}H^{10} + C^6H^3(NO^2)^3O$

Die Pikrinsäure-Verbindung des Fluoranthens wird in langen röthlich gelben Nadeln erhalten, wenn man eine heisse Lösung des Kohlenwasserstoffs in Alkohol mit einer eben solchen Lösung von Pikrinsäure ungefähr zu gleichen Gewichtstheilen vermischt. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der kalten alkoholischen Lösung wird die Verbindung als ein flockiger, voluminöser Niederschlag ausgefällt. Während man durch Zusammenbringen von Pikrinsäure mit dem reinen Kohlenwasserstoffe immer eine hell röthlich gelbe Verbindung erhält, sind die aus dem Rohmaterial erhaltenen Krystallisationen der Pikrinsäure-Verbindung, aus welcher der Kohlenwasserstoff abgeschieden wurde, dunkler gefärbt, offenbar nur in Folge von Verunreinigungen.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heissem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182—183°. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen scheidet sie sich in zolllangen Nadeln ab, dagegen krystallisirt sie aus concentrirter Lösung in kleinen verästelten Nädelchen. Sie ist in alkoholischer Lösung beständig. Durch Kochen mit Wasser oder noch leichter durch wässeriges Ammoniak wird der Kohlenwasserstoff aus der Verbindung abgeschieden.

Die Analysen ergaben gleiche Molecüle Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure

$$C^{15}H^{10} + C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$$

0,3584 grm der bei 100° getrockneten Pikrinsäure-Verbindung gaben bei der Zersetzung mit Ammoniak 0,1633 grm Kohlenwasserstoff

0,2022 grm der bei 100° getrockneten Verbindung gaben 0,0925 grm Kohlenwasserstoff.

Berechnet		Gefunden	
		I	II
$C^{15}H^{10}$	45,34	45,56	45,25
$C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$	54,66	—	—
	100,00		

Dibromfluoranthen.

$C^{10} H^8 Br^2$.

Wird in eine kalte Lösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff Brom tropfenweise eingetragen, so findet nach kurzer Zeit eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoffsäure statt. Aus der Lösung scheidet sich ein gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag ab, dessen Quantität nach längerem Stehen der Lösung nicht merklich zunimmt. Derselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und nach dem Trocknen mit wenig heissem Alkohol behandelt, um etwa unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff zu entfernen.

Die erhaltene Verbindung ist ein Disubstitutionsprodukt des Kohlenwasserstoffs. Sie ist in kaltem Schwefelkohlenstoff schwer, leichter in heissem löslich, dagegen sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie in hellgrünen glänzenden Nädelchen, welche bei 204—205° schmelzen und unverändert sublimiren. Die Elementaranalyse und die Brombestimmung ergaben die Formel des Dibromfluoranthens $C^{10} H^8 Br^2$.

0,2527 grm Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,0541 grm H^2O gleich 2,37% H und 0,4793 grm CO^2 gleich 51,72% C.

0,2608 grm Substanz lieferten nach dem Erhitzen mit Kalk und Auflösen in Salpetersäure mit salpetsaurem Silber 0,2848 grm Ag Br gleich 46,46% Br.

	Berechnet		Gefunden
C^{15}	180	51,72	51,72
H^{8}	8	2,29	2,37
Br^{2}	160	46,00	46,46

Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit, aus welcher das Dibromfluoranthen krystallisirt war, schied sich noch ein gelb gefärbter Körper ab, welcher aus Schwefelkohlenstoff nicht krystallisirt erhalten werden konnte und vielleicht ein Gemenge von mehreren Bromsubstitutionsprodukten ist.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Fluoranthen.

Verdünnte oder gewöhnliche concentrirte Salpetersäure wirken nur sehr schwer auf den Kohlenwasserstoff ein. Rauchende Salpetersäure dagegen bewirkt leicht eine Substitution von drei Wasserstoffatomen durch drei Nitrogruppen.

Der Kohlenwasserstoff wird vorsichtig in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure eingetragen. Es findet unter Freiwerden von Wärme eine ziemlich heftige Einwirkung statt und der Kohlenwasserstoff geht in Lösung. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln ab, welche abfiltrirt, mit wenig concentrirter Salpetersäure gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst werden. Die erhaltene Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich und schmilzt nicht unter 300°.

Nach dem Trocknen der Krystalle bei 130—150° wurden sie analysirt. Die Analysen ergaben die Formel

$$C^{15}H^{7}(NO^{2})^{3}$$

Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,2658 grm Substanz gaben 0,0567 H^2O entsprechend 2,37 % H und 0,5400 CO^2 entsprechend 55,38 % C.

0,2044 grm Substanz gaben 0,0458 H^2O oder 2,48 % H und 0,4138 CO^2 oder 55,21 % C.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^{15}	180	55,38	55,38	55,21
H^7	7	2,15	2,37	2,48
$(NO^2)^3$	—	—	—	—

Oxydationsprodukte des Fluoranthens.

Das Verhalten des Fluoranthens bei der Oxydation ist ähnlich dem des Phenanthrens. Es wird sowohl bei Anwendung von Chromsäure in Eisessig, als auch mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure immer neben einem Chinon eine Säure gebildet. Jedoch findet hier Abspaltung von Kohlensäure statt was bei dem Phenanthren nicht der Fall ist, und es entsteht eine Säure mit weniger Kohlenstoffatomen.

Oxydation mit Chromsäure.

Vier Theile einer essigsauren Lösung von Chromsäure wurden in eine Lösung von 2 Theilen Kohlenwasserstoff in Eisessig eingetragen und gelinde erwärmt. Nach beendigter Reaction wurde das Ganze in Wasser gegossen, wodurch die erhaltenen Produkte sich anfangs als flockiger Niederschlag ausschieden, welcher sich nach einiger Zeit als körnige roth gefärbte Masse am Boden des Gefässes absetzte.

Das Gemenge von Chinon und Säure wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Durch Behandeln mit kohlensaurem Natrium waren sie leicht von einander zu trennen, da das Chinon ungelöst zurückblieb. Durch Zersetzen des Natriumsalzes der Säure mit Salzsäure wird sie als röthlicher flockiger sehr voluminöser Niederschlag abgeschieden.

Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure.

Zwei Theile des Kohlenwasserstoffs habe ich mit 10 Theilen saurem chromsaurem Kali., 15 Th. concentrirter Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser am aufwärts gerichteten Liebig'schen Kühler erwärmt.

Es findet anfangs eine heftige Reaction statt, wobei sich ein Gas entwickelt, welches bei näherer Prüfung als Kohlensäure erkannt wurde. Bei fortwährendem gelinden Erwärmen ist die Reaction in wenigen Stunden beendigt und die Oxydationsprodukte schwimmen als zusammengeballte bräunlich gefärbte Masse auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthielt eine kleine Menge der in Wasser sehr schwer löslichen Säure. Nach dem Ausschütteln desselben mit Aether und Abdestilliren blieb ein so geringer Rückstand, dass später von der Gewinnung Abstand genommen wurde.

Als Hauptprodukt wird immer die Säure erhalten, während das Chinon in verhältnissmässig geringer Menge auftritt. Durch Kochen mit kohlensaurem Natrium wird das Chinon von der Säure getrennt. Gleichzeitig hatte sich auch eine amorphe braun gefärbte Chromoxydverbindung der Säure gebildet, welche beim Behandeln mit kohlensaurem Natrium unverändert mit dem Chinon zurückblieb. Um diese zu zersetzen und von dem Chinon zu trennen, kochte ich dieselbe kurze Zeit mit mässig concentrirter Salzsäure (1 Vol. conc. HCl mit dem gleichen Vol. H^2O verdünnt) und filtrirte nach dem Erkalten die grüne Chromlösung ab. Aus dem Rückstande konnte jetzt die Säure durch kohlensaures Natrium ausgezogen werden.

Fluoranthenchinon.

Das Chinon verhält sich ähnlich dem Phenanthrenchinon. Es löst sich in sauren schwefligsauren Alkalien auf, wird aber dadurch, wie es scheint, in das Hydrochinon verwandelt. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung scheiden sich fast farblose Nadeln ab, welche sich bald bräunen und durch schwache Oxydationsmittel z. B. mit Eisenchlorid wieder in das roth gefärbte Chinon übergeführt werden können. Das Hydrochinon ist eine sehr unbeständige Verbindung. An der Luft färbt es sich dunkler und schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in das Chinon verwandelt. Da das Chinon von dem bei der Oxydation unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoffe und andern Verunreinigungen sehr schwer durch Umkrystallisiren zu trennen ist, so halte ich für zweckmässig, dasselbe zuerst in das Hydrochinon überzuführen. Durch Behandeln dieses mit Eisenchlorid und Umkrystallisiren aus Alkohol ist es vollständig rein zu erhalten.

Das Chinon ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen roth gefärbten Nadeln, welche bei 187—188° schmelzen. Leider war meine Ausbeute an reinem Chinon zu gering, um eine Analyse davon ausführen zu können.

Diphenylenketoncarbonsäure.

$C^{14} H^{8} O^{3}$.

Die bei der Oxydation erhaltene Säure wird, wie schon erwähnt, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als ein röthlicher Niederschlag gefällt. Durch ihre Eigenschaften ist sie als eine einbasische Säure charakterisirt. Sie löst sich sehr leicht in Ammoniak und kohlen-

sauren Alkalien und durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit kohlensaurem Baryum und kohlensaurem Calcium geht sie leicht in die entsprechenden Salze über. Durch Abscheiden aus ihren gut krystallisirenden Salzen vermittelst stärkerer Säuren ist sie vollkommen rein zu erhalten.

Sie scheidet sich so immer als ein flockiger sehr voluminöser Niederschlag ab.

In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, leichter in wässerigem Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in schönen, langen orangerothen Nadeln, welche constant bei 191—192° schmelzen.

Aus ihren Zersetzungsprodukten ergiebt sich, dass sie als eine Diphenylenketoncarbonsäure anzusehen ist. Ihrer empirischen Formel nach ist sie isomerisch mit dem Oxyanthrachinon, von welchem sie aber in ihren Eigenschaften durchaus verschieden ist. Die Analyse ergab die Formel $C^{14} H^8 O^3$.

Verbrennung mit Kupferoxyd.

0,1949 grm Substanz gaben 0,0637 H^2O gleich 3,63 H und 0,5359 CO^2 gleich 74,98 C.

	Berechnet		Gefunden
C^{14}	168	75,00	74,98
H^8	8	3,57	3,63
O^3	48	21,43	—
		100,00	

Die Säure unterscheidet sich von der bei der Oxydation des Phenantherenchinon entstehenden Diphensäure durch den Mindergehalt von einer Hydroxylgruppe und

liefert wie diese beim Erhitzen mit Kalk dasselbe Produkt, das Diphenylenketon.

Ihre Bildung aus dem Fluoranthenchinon liesse sich durch folgende Gleichung veranschaulichen.

$$C^{15}\,H^{8}\,O^{2} + 3\,O = C^{14}\,H^{8}\,O^{3} + CO^{2}$$

Salze der Diphenylenketoncarbonsäure.

Diphenylenketoncarbonsaures Baryum.

$(C^{14}H^7O^3)^2Ba + 4H^2O$

Das Salz ist leicht zu erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der rohen Säure mit kohlensaurem Baryum. Mit Thierkohle entfärbt, scheidet es sich aus seiner wässerigen Lösung in sehr voluminösen Gruppen feiner seideglänzender schwach grün gefärbter Nadeln ab. In kaltem Wasser ist es schwer, etwas leichter löslich in heissem Wasser und krystallisirt mit 4 Molecülen Krystallwasser.

1) 0,1803 grm lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0201 H^2O gleich 10,59% und lieferten 0,0645 $BaSO^4$ gleich 23,67 Ba.

2) 0,2366 grm lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0259 H^2O gleich 10,94%

3) 0,2177 grm des bei 150° getrockneten Salzes lieferten 0,0872 $BaSO^4$ gleich 23,54 Ba.

	Berechnet	Gefunden	
		1	2
$(C^{14}H^7O^3)^2$	—	—	—
Ba	23,49	23,67	23,54
$4(H^2O)$	10,97	10,59	10,94

Diphenylenketoncarbonsaures Calcium.

$(C^{14}H^7O^3)^2Ca + 2H^2O$.

Das Calciumsalz wird erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. Die

braunrothe Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Schon in der Wärme schieden sich kleine goldgelbe Nadeln ab. Es ist in heissem Wasser nicht merklich mehr löslich als in kaltem, denn die heiss von den abgeschiedenen Krystallen filtrirte Lösung setzt beim Erkalten keine Krystalle mehr ab. Es krystallisirt mit 2 Molecülen Krystallwasser.

1) 0,4533 grm lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0329 H^2O gleich 7,25%

2) 0,4138 grm des trocknen Salzes lieferten 0,1160 $CaSO^4$ gleich 8,25% Ca.

3) 0,3558 grm lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,0258 H^2O gleich 7,25% und lieferten 0,0954 $CaSO^4$ entsprechend 8,50 Ca.

	Berechnet	Gefunden	
$(C^{14}H^7O^3)^2$	—	—	—
Ca	8,23	8,25	8,50
$2(H^2O)$	6,89	7,25	7,25

Diphenylenketoncarbonsaures Silber.

($C^{14}H^7O^3Ag$.)

Setzt man zu einer wässerigen Lösung eines Salzes der Säure salpetersaures Silber, so erhält man das Silbersalz als einen flockigen voluminösen Niederschlag von gelblich grüner Farbe, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist.

0,1754 grm des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0568 grm Ag.

Berechnet	Gefunden
32,62	32,38

Zersetzungsprodukte der Diphenylenketoncarbonsäure.

Um über die Constitution der Säure Aufschluss zu erhalten, war es nöthig, die Zersetzungsprodukte derselben näher kennen zu lernen. Beim Erhitzen der Säure mit Zinkstaub und Aetzkalk oder für sich zersetzte sie sich völlig glatt, und es wurden Resultate erhalten, welche gestatteten, einen Schluss auf die Natur der Säure und von dieser zurück auf die Constitution des Kohlenwasserstoffs zu ziehen.

Erhitzen mit Zinkstaub.

Ein inniges Gemenge der Säure mit Zinkstaub wurde in einer zweischenkeligen Röhre erhitzt. Am geeignetsten ist es, die Operation in einem Verbrennungsofen vorzunehmen, weil man eine ziemlich hohe Temperatur anwenden muss, und auch bei der dabei zu erlangenden Gleichmässigkeit der Temperatur die Reaction am besten verläuft, Anfangs destillirt in kleiner Menge ein rother Körper über, welcher auch bei der Darstellung von Fluoren aus Diphenylenketon von Fittig und Schmitz [1]) beobachtet ist. Die dann übergehenden Oeltropfen erstarrten sofort in dem vordern kalten Theile der Röhre, und man bemerkte dabei zugleich eine grosse Menge fast farbloser Krystallblättchen, deren Aehnlichkeit mit Diphenylenmethan sofort erkannt wurde. Die Säure geht bei dieser Reaction nahezu quantitativ in einen Kohlenwasserstoff über, der sich durch seine Eigenschaften und die Analyse in der That als Fluoren erwiess. Beim Auflösen der erhaltenen gelb gefärbten Masse in Alkohol blieb der beigemengte rothe

1) A. Schmitz. Inaug.-Dissert. Strassburg 1877.

Körper zum grössten Theil ungelöst zurück. Durch einmaliges Umkrystallisiren und Sublimiren war der Kohlenwasserstoff leicht vollständig rein in farblosen Blättchen zu erhalten, welche genau bei 113° schmolzen. Die Analyse ergab die Formel $C^{13} H^{10}$.

Mit Kupferoxyd verbrannt.

0,1875 grm Substanz gaben 0,1030 H^2O entsprechend 6,10 H und 0,6444 CO^2 entsprechend 93,73 C.

	Berechnet		Gefunden
C^{13}	156	93,97	93,73
H^{10}	10	6,03	6,10
		100,00	

Erhitzen mit Aetzkalk oder der Säure für sich.

Ebenso wie bei der Destillation der Säure über Zinkstaub ist es auch hier zweckmässig, eine zweischenklige Röhre anzuwenden. Beim Erhitzen mit Kalk ist eine sehr hohe Temperatur zur Zersetzung erforderlich und es tritt dann der rothe Körper ebenfalls auf. Besser verläuft die Reaction heim Erhitzen der Säure für sich. Bei nicht sehr hoher Temperatur findet eine regelmässige Kohlensäure-Entwicklung statt. Es bleibt ein geringer schwarzer Rückstand und ein roth gelbes Oel destillirt über, welches nach kurzer Zeit erstarrte.

Dasselbe ist fast reines Diphenylenketon mit einer kleinen Menge unveränderter Säure.

Von dem rothen Körper, der beim Erhitzen mit Kalk auftritt, wird das Diphenylenketon leicht durch Auflösen in verdünntem Alkohol befreit, in welchem derselbe fast unlöslich ist. Um dasselbe von der Säure zu trennen, wird es mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die zurückbleibende Säure zeigte nach dem Ueberführen in das Natriumsalz, Ausscheiden mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol den Schmelzpunkt 191—192° und erwiess sich auch durch ihre andern Eigenschaften als unverändert.

Das Diphenylenketon erhält man als eine gelbe krystallinische Masse, welche aus Alkohol in den charakteristischen gelben Nadeln oder Tafeln krystallisirt, welche den Schmelzpunkt 83—84° zeigten. Dass ich vollkommen reines Diphenylenketon unter Händen hatte, wurde noch durch eine Analyse bestätigt.

Mit Kupferoxyd verbrannt.

0,2038 grm Substanz gaben 0,0840 H^2O entsprechend 4,57 H und 0,6473 CO^2 entsprechend 86,61 C.

	Berechnet		Gefunden
C^{13}	156	86,66	86,61
H^8	8	4,44	4,57
O	—	8,90	—
		100,00	

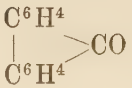
Die Säure spaltet sich also beim Erhitzen für sich oder mit Kalk nach der Gleichung

$$C^{14}H^8O^3 = C^{13}H^8O + CO^2$$

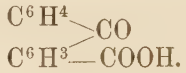
in Kohlensäure und Diphenylenketon. Dieselbe Zersetzung erleidet sie auch beim Destilliren über Zinkstaub, wobei das sich bildende Diphenylenketon weiter zu Diphenylenmethan reducirt wird.

Aus diesen eben beschriebenen Reactionen geht wohl ohne Zweifel hervor, dass die bei der Oxydation des Fluoranthens erhaltene Säure ein Diphenylenketon ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe

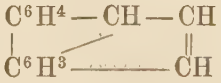
ersetzt ist. Da dem Diphenylenketon die folgende Constitution zukommt,



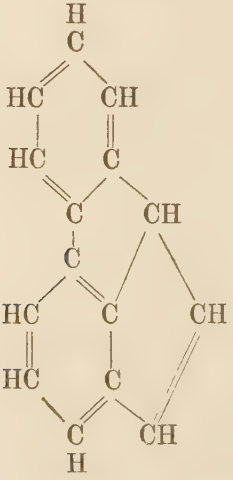
so wäre also diejenige der Säure



Einen weitern Schluss kann man aus dieser Constitution der Säure auf die des Kohlenwasserstoffs ziehen. Die Säure kann sich aus einem Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{10}$ nur bilden, wenn diesem die Constitution



zukommt oder graphisch dargestellt;



wobei jedoch die Stelle an welcher die Kette —CH = CH— in den zweiten Benzolring eingefügt ist, Hypothese bleibt und erst durch weitere Forschung ermittelt werden muss. Demnach würde bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs das eine Glied der ausserhalb der beiden Benzolringe stehenden Seitenkette eliminirt werden, in eine CH Gruppe an die Stelle des Wasserstoffatoms ein Sauerstoffatom treten und endlich die letzte CH Gruppe in Carboxyl verwandelt werden.

Von den möglichen Constitutionsformeln erklärt nur die angeführte das Verhalten des Fluoranthens in ungezwungener Weise, ja die beobachteten Zersetzungen erscheinen als eine nothwendige Folge einer derartigen Constitution.

Ein Kohlenwasserstoff, welcher dieselbe Zusammensetzung wie das Fluoranthen besitzt, wurde in der letzten Zeit, als meine Arbeit bereits nahezu beendigt war von Guido Goldschmidt[1]) in den Quecksilbererzen von Idria entdeckt und mit dem Namen Idryl bezeichnet. Vergleicht man die Resultate jener Untersuchungen mit den oben angeführten, so kann wohl, trotz der kleinen Abweichungen, kein Zweifel herrschen, dass die beiden Kohlenwasserstoffe vollkommen identisch sind. Durch die Säure, welche Goldschmidt nicht beobachtet zu haben scheint, und deren Zersetzungsprodukte wurde uns ein Mittel an

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. X, 2022.

die Hand gegeben, eine Constitutionsformel des Kohlenwasserstoffs aufzustellen, welche wohl mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, als die Goldschmidts, welcher vermuthet, dass der Kohlenwasserstoff als ein Diphenylenallylen aufzufassen sei.

Strassburg im Mai 1878.